第 43 卷 第 4 期
2000 年 11 月

昆 虫 学 报
ACTA ENTOMOLOGICA SINICA

Vol.43，No.4
Nov.，2000

文章编号：0454-6296（2000）04-0429-11

蛾类昆虫性信息素生物合成的研究进展

赵成华
（中国科学院动物研究所，北京 100080）

摘要：综述了各种不同化学结构类型的蛾类雌性信息素生物合成途径。此外还叙述了特定比例的性信息素成分在雌蛾体内产生的机理以及某些蛾类中信息素生物合成酶类与物种进化间的关系。

关键词：蛾类性信息素；生物合成；酶类；特定比例；进化
中图分类号：Q966　　　**文献标识码**：A

自从家蚕 *Bombyx mori* 性信息素在 1959 年被鉴定之后，由于它具有较简单的化学结构和在害虫监测及防治中的应用前景，至今已有 400 种以上的蛾类昆虫性信息素得到鉴定[1]。因为信息素在虫体内含量极少，缺乏精确的测量和研究手段，对这种物质的生物合成研究在最初二十余年内极少有过报道。然而无论在理论上还是在应用上了解这种精确、灵敏的昆虫化学通讯系统的产生和调控机理都是十分重要的。最近十余年来这方面研究有了极其显著的进步，以下分几个方面就这种具有高度物种特异性的活性物质在雌蛾体内的合成路径、特殊的合成酶系、产生特定比例信息素成分的机理以及信息素生物合成与物种进化间的关系等问题加以阐述。

1 蛾类信息素化学结构的特征及其与脂肪酸的关系

虽然已发现的蛾类性信息素具有多种多样的化学结构，但大多数信息素具有下列共同的特征：

（1）碳链：信息素分子是由 10～18 个偶数碳原子组成的直链化合物；

（2）功能基：由伯醇、它的乙酸酯或醛构成；

（3）双键：信息素分子含 1～3 个碳碳双键，其位置多在 5、7、9 或 11 位上。其分子构型多为顺式，但有时也由顺式和反式或反式组成。

由上述信息素的结构特征不难看出它与动植物体内存在的另一类物质即脂肪酸有共同之处。它们均由偶数碳原子直链化合物组成。它们的不同之处在于信息素分子的碳数较常见的

基金项目：国家自然科学基金资助项目（3860145；39070158）

* 化合物名称缩写符号：信息素、脂肪酰及脂肪酸按标准方式缩写。其顺序如下：双键的几何构型、双键位置、键长和功能基。如：Z7-12:OAc＝顺-7-十二碳烯乙酸酯；Z7-12:CoA＝顺-7-十二碳烯辅酶 A；E10，Z12-16:OH＝（反，顺）-10，12-十六碳二烯醇；Z11-14:Acyl＝顺-11-十四碳烯酰；Z11-14:Acid＝顺-11-十四烯酸；Z3，Z6，Z9-21:Hy＝（顺，顺，顺）-3，6，9-二十一碳三烯

收稿日期：2000-02-18，修订日期：2000-03-08

脂肪酸为少；信息素分子末端功能基较脂肪酸更具还原状态；信息素分子中双键位置更加特殊，更具多样性。

根据信息素和脂肪酸在结构上的相似性，Inoue 和 Hamamura 很早便证实了放射性十六酸（棕榈酸）可在家蚕信息素腺体中被转化为蚕蛾醇（bombykol），即它的信息素[2]。Jones 与 Berger[3]更进一步证明白菜粉纹夜蛾 *Trichoplusia ni* 可利用乙酸盐为原料从头合成（de novo synthesis）它的信息素主要成分 Z7-12:OAc*。然而对蛾类信息素生物合成的详细和系统知识还是来自 Bjostad 和 Roelofs 对白菜粉纹夜蛾[4]和红带卷叶蛾 *Argyrotaenia velutinana*[5,6]性信息素生物合成的研究。

2 两种蛾类昆虫性信息素的生物合成及其酶系

在蛾类昆虫性信息素中，最常见的化学结构是双键位于奇数碳原子的单不饱和长链乙酸酯。现在以红带卷叶蛾和白菜粉纹夜蛾性信息素为代表对这种类型信息素的生物合成过程进行阐述。

红带卷叶蛾性信息素主要成分是 Z 和 E11-14:OAc，其比例为 92:8[7]。其后又发现了其它的信息素成分 14:OAc、12:OAc、Δ11-12:OAc、Z9-12:OAc 和 E9-12:OAc[8]。Bjosted 等[5]首先分析了信息素腺体中与信息素结构有关的脂肪酸化合物，然后根据结果进行了一系列放射性和稳定性同位素标记试验，最后得出这些信息素成分的生物合成途径[5,6,9~11]。如图 1 所示，16:Acyl 经体内脂肪酸合成系统合成，再经碳链缩短（chain shortening，即 β-脂肪酸氧化）生成 14:Acyl，14:Acyl 经 Δ^{11} 脱饱和化（Δ^{11} desaturation）后生成 Z 和 E11-14:Acyl。上述饱和与不饱和 14:Acyl 经碳链缩短又生成 12:Acyl、Z 和 E9-12:Acyl。12:Acyl 又经 Δ^{11} 脱饱和化生成 Δ^{11}-12:Acyl。所有的 C12 和 C14 脂肪酰经还原和乙酰化就产生了上述七种信息素成分。

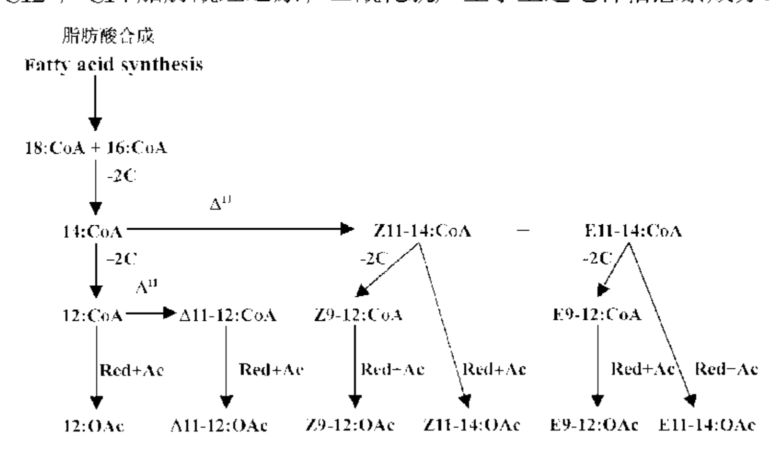


图 1 红带卷叶蛾性信息素的生物合成途径

Fig. 1 Pheromone biosynthetic pathway of the redbanded leafroller moth, *A. velutinana*

缩写及符号：Δ^{11} = Δ^{11}脱饱和化；−2C = 碳链缩短；Red = 还原；Ac = 乙酰化（由 Jurenka 和 Roelofs，1993 改绘）。图 2 同此

Abbreviations and marks: Δ^{11} = Δ^{11} desaturation; −2C = chain shortening; Red = reduction; Ac = acetylation (modified from Jurenka and Roelofs, 1993). The same for Fig. 2

白菜粉纹夜蛾性信息素由 Z7-12:OAc、Z5-12:OAc、Δ11-12:OAc、12:OAc、Z7-14:OAc 及 Z9-14:OAc 组成[12]。腺体脂肪酰分析证明除 16:Acyl 和 18:Acyl 等动植物体内常见的脂肪酰外（它们由乙酰辅酶 A 经脂肪酸合成酶系合成），尚有大量的特殊脂肪酰 Z11-16:Acyl 和 Z11-18:Acyl[14]。其后的标记试验证明这两种脂肪酰分别是由 16:Acyl 和 18:Acyl 经 Δ^{11} 脱饱和化产生。在腺体内发现的其它特殊脂肪酰是由这些脂肪酰经碳链缩短而成。例如由 16:Acyl 产生 14:Acyl 和 12:Acyl；由 12:Acyl 经 Δ^{11} 脱饱和化又生成 Δ11－12:Acyl；由 Z11-16:Acyl 产生 Z9-14:Acyl 和 Z7-12:Acyl；由 Z11-18:Acyl 产生 Z9-16:Acyl，Z7-14:Acyl 和 Z5-12:Acyl。最后经还原和乙酰化由这些 C12 和 C14 脂肪酰产生相应的乙酸酯，其中的六种成分组成了信息素（图 2）。

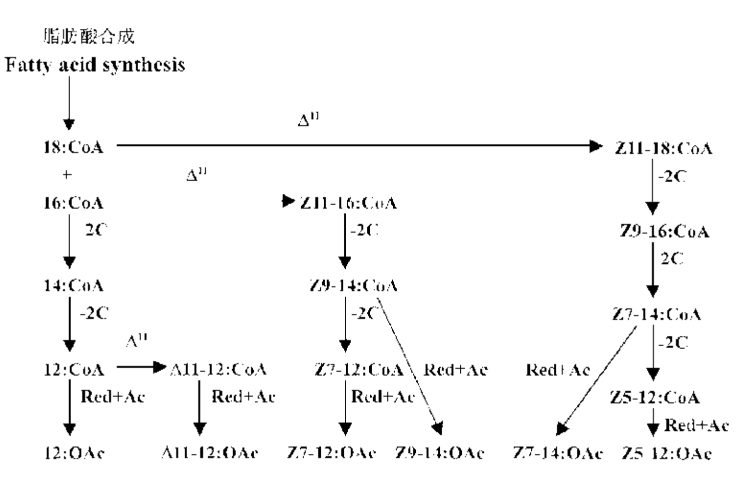


图 2　白菜粉纹夜蛾性信息素的生物合成途径

Fig. 2　Pheromone biosynthetic pathway of the cabbage looper, *T. ni*

上述两种昆虫信息素生物合成途径中，除需要脂肪酸合成酶系外，每一步骤均需一种特殊的酶系参与。这些酶系通常只能在信息素腺体内发现。存在于细胞内质网中的 Δ^{11} 脱饱和酶系，可能象高等动物常见的 Δ^{9} 脱饱和酶系一样包含三种成分，即 NADPH-细胞色素 b5 还原酶、细胞色素 b5 和 Δ^{11} 脱饱和酶[13]。在不同的昆虫中，Δ^{11} 脱饱和酶有选择地作用于底物，因此也有不同的相应产物。离体（*in vitro*）试验表明，在白菜粉纹夜蛾中 Δ^{11} 脱饱和酶作用于 16:CoA 和 18:CoA，但对 14:CoA 只有微弱的作用[14]。在红带卷叶蛾中 16:Acyl 先经碳链缩短成 14:Acyl，然后受 Δ^{11} 脱饱和酶作用生成 E 和 Z11-14:Acyl。由于未发现异构化酶，因此在这种昆虫中应包括 Z11 和 E11 两种脱饱和酶[9]。目前尚未完成对昆虫中的碳链缩短酶系的特征分析，但已知在脊椎动物中它由线粒体中的三种酶组成，在昆虫信息素生物合成中可能有类似的情况[15]。在白菜粉纹夜蛾和红带卷叶蛾中此酶系对脂肪酰底物均有特异性[16,11]。信息素腺体中的还原酶系实际上至少包括脂肪酸还原酶和脂肪醛还原酶，它先将脂肪酸还原为脂肪醛，然后将脂肪醛还原为相应的醇[17,18]。目前对这个酶系知之甚少，但在许多蛾类昆虫中它具有对底物的作用特异性，对调节信息素成分的比例十分重要。在红带卷叶蛾等昆虫中已对乙酰基转移酶进行了特征分析[19]。这种酶可将乙酰辅酶 A 中的乙酰基转移给脂肪醇而生成乙酸酯信息素。在红带卷叶蛾中它有底物特异性，而在粉纹夜蛾中它却无底物特异性。

曾经对红带卷叶蛾信息素腺体中不同类脂中的 E/Z11-14:Acyl 的比例进行了分析，以决定特定比例的信息素成分 E/Z11-14:OAc 究竟在哪种类脂物质中合成的。结果在甘油三脂、甘油二脂、卵磷脂和脑磷脂中这两种前体脂肪酰均能发现，而且比例不同。由于信息素生物合成是一个连续的过程，也由于一些类脂物质标记试验的困难，至今未能确定合成信息素的脂肪酰前体在体内是以何种类脂的形式存在的[6,10]。然而利用离体标记试验已经证明在红带卷叶蛾[14]和白菜粉纹夜蛾等昆虫中[16]各种前体脂肪酰都能以脂肪酰辅酶 A 的形式被转化为信息素成分。

这两种信息素生物合成途径为大多数蛾类信息素的来源提供了解释。在夜蛾科中，顺-5-十碳烯-，顺-7-十二碳烯-，顺-9-十四碳烯-和顺-11-十六碳烯醇、和相应的乙酸酯或醛组成了80%已鉴定的（总共约 150 种）昆虫性信息素[20]。这些成分均可由 Z11-16:Acyl 经碳链缩短、还原、乙酰化或氧化而来。在卷叶蛾科中，卷叶蛾亚科的许多昆虫信息素由不同比例的顺和反－11－十四碳烯乙酸酯、醇或醛组成[21]。它们的生物合成途径与红带卷叶蛾类似，仅仅是末端合成步骤不同。小卷叶蛾亚科的许多昆虫信息素由不同比例的顺和反-9-十二碳烯乙酸酯、和相应的醇或醛组成。这类信息素成分在生物合成中只不过在 Z/E-14:Acyl 形成后多一轮碳链缩短而已。关于这两个亚科主要信息素成分间的相互关系及进化上的意义在以下部分将要阐述。

3 其它结构类型蛾类信息素的生物合成

另一类重要的蛾类性信息素由长链脂肪醛构成。这类信息素的生物合成基本上与乙酸酯相似。在生物合成中它们的不同之处在于前体脂肪酰被还原为醇之后，不经乙酰化而经氧化酶氧化生成醛类信息素。在美洲棉铃虫 *Helicoverpa zea* 和烟芽夜蛾 *Heliothis virescens* 中对氧化酶已进行了特征分析[22~24]。氧化酶存在于腺体表皮中，一旦有了可被利用的脂肪醇，它可将其立刻氧化，然后被释放于体外。

含共轭双键的信息素有两种生物合成方式。在家蚕的信息素腺体中，16:Acyl 经 Δ^{11}脱饱和化生成 Z11-16:Acyl，然后 10 及 12 位的两个氢原子被氧化脱去而生成 E10，Z12-16:Acyl。最后经还原生成信息素 E10，Z12-16:OH[25,26]。此类型的合成方式还见于苹果蠹蛾 *Cydia pomonella*[27]。在这种昆虫中，一种罕见的 E9 脱饱和酶作用于 12:Acyl 而生成 E9-12:Acyl，其后再经与家蚕中相同的步骤生成信息素 E8，E10-12:OH。在烟草天蛾 *Manduca sexta* 中也有类似于家蚕信息素的生物合成方式[28]。另外一种方式是经两次脱饱和化生成信息素中的共轭双键。在海灰翅夜蛾 *Spodoptera littoralis* 中，Δ^{11}脱饱和酶作用于 16:Acyl 生成 Z11-16:Acyl，然后碳链缩短为 Z9-14:Acyl，再经第二次 Δ^{11}脱饱和化生成 Z9，E11-14:Acyl，最后再经还原和乙酰化生成信息素 Z9，E11-14:OAc[29]。类似的信息素生物合成方式还见于苹淡褐卷蛾 *Epiphyas postvittana*[30]和马尾松毛虫 *Dendrolimus punctatus* 等昆虫中[31]。

在一些昆虫中，信息素分子中的双键并非由 Δ^{11}脱饱和酶作用而来。一种小卷叶蛾亚科昆虫 *Planotortrix octo* 的信息素 Z8-12:OAc 是由 16:Acyl 经 Δ^{10}脱饱和酶作用生成 Z10-16:Acyl，再经碳链缩短、还原和乙酰化生成[32]。在亚洲玉米螟 *Ostrinia furnacalis* 中，Δ^{14}脱饱和化酶作用于 16:Acyl 生成 Z/E-14-16:Acyl，再经碳链缩短、还原和乙酰化生成信息素 Z/E-12-14:

OAc[33]。Z9，E12-14:OAc 作为一种信息素成分存在于干果斑螟 *Cadra cautella*（螟蛾科）和甜菜夜蛾 *Spodoptera exigua*（夜蛾科）两种昆虫中。Jurenka 的研究表明，这种信息素的生物合成是由腺体内一种罕见的 Δ^{12}脱饱和酶作用于 Z9-14:Acyl 生成 Z9，E12-14:Acyl。后者再经还原和乙酰化生成乙酸酯信息素[34]。在蛾类信息素生物合成中发现的特殊脱饱和化酶还有松异舟蛾 *Thaumetopoea pityocampa* 的 Δ^{13}脱饱和酶（信息素为顺-13-十六碳烯-11-炔-乙酸酯)[35]，及 *Ctenopseustis herana* 的 Δ^{5} 脱饱和酶[36]。在后一种昆虫中，信息素 Z5-14:OAc 是由 14:Acyl 经特殊的 Δ^{5} 脱饱和酶作用而来。有趣的是同在卷叶蛾科中的另一种昆虫 *Planotortrix excessana* 也有这种信息素成分，但有不同的合成方式。在这种昆虫中 Z5-14:OAc 是由体内大量存在的 Z9-18:Acyl 经两轮碳链缩短成为 Z5-14:Acyl，再经还原和乙酰化产生的[37]。所以有时相同的信息素成分却是由有不同的生物合成方式产生的。

除 *P. excessana* 信息素外，上述各种类型的昆虫信息素均由饱和前体脂肪酰合成，而饱和脂肪酰是由乙酰辅酶 A 在体内从头合成。在蛾类昆虫中还有另一类信息素，它们是昆虫利用腺体之外组织或体外的 Z9-18:Acyl（油酰）、Z9，Z12-18:Acyl（亚油酰）或 Z9，Z12，Z18-18:Acyl（亚麻酰）为原料合成的。棉红铃虫 *Pectinophora gossypeilla* 的信息素由 Z7，Z11-16:OAc 及 Z7，E11-16:OAc 组成。这两种成分是由 Z9-18:Acyl 经碳链缩短成为 Z7-16:Acyl，再经 Δ^{11}脱饱和化生成 Z7，Z11-16:Acyl 及 Z7，E11-16:Acyl，最后经还原和乙酰化生成的[38]。信息素前体脂肪酰 Z9-18:Acyl 并非腺体内产生的，它来自体内其它组织还是来自食物中至今尚不清楚。

多烯烃类物质（二烯、三烯、四烯或是由它们生成的环氧化物）组成了另一大类昆虫信息素。它们存在于灯蛾科、夜蛾科，但更多地存在于尺蛾科昆虫中。二烯和三烯类信息素是由亚油酰或亚麻酰经碳链延长和还原脱羧（reductive decarboxylation）生成。经环氧化（epoxidation）它们又可生成含环氧的烯烃类信息素[39~41]。昆虫不能在体内合成亚油酰和亚麻酰，它们来自于昆虫的食物中[15]。灯蛾科的两种昆虫 *Estigmene acrea* 和亚麻篱灯蛾 *Phragmatobia fuliginosa* 有同一信息素成分顺，顺-3，6-顺-9，10-环氧二十一碳三烯。放射性同位素标记试验证明它是由亚麻酰经两轮碳链延长生成 Z13，Z16，Z19-22:Acyl，然后再经还原脱羧生成 Z3，Z6，Z9-21:Hy，最后经环氧化生成[41]。在研究艾尺蠖 *Ascotis selenaria cretacea* 信息素顺，顺-6，9-顺-3，4 环氧-十九碳二烯的生物合成中发现，单环氧化酶（monooxygenase）选择性地作用于烯烃类化合物位于 3 位的顺式双键，而与底物的链长和不饱和程度无关[40]。近来多烯烃类信息素生物合成研究已经日益受到重视[15,40]。

4　蛾类对特定比例信息素成分的调控

虽然已有 400 余种蛾类性信息素已被发现，但组成这些信息素的成分却只有 100 余种[1]。其原因在于有些成分可在许多种信息素中发现，甚至在许多昆虫中有完全相同的信息素成分，而只是比例不同。例如 Z/E-11-14:OAc 组成了许多卷叶蛾科、巢蛾科和螟蛾科昆虫的信息素。在红带卷叶蛾信息素中 Z/E-11-14:OAc 的比例为 92:8，而卷叶蛾科的某些其它昆虫也利用这两种成分组成它们的信息素，但有各自不同的比例。产生特定比例信息素成分的机理一直是人们在信息素生物合成研究中关注的焦点问题。对红带卷叶蛾中 Δ^{11}脱饱和酶的离体试验

表明由14:CoA产生的Z/E-11-14:CoA比例为60:40[14]。是什么因素控制由60:40的Z/E-11-14:CoA产生92:8的Z/E-11-14:OAc呢？在生物合成途径上似乎只有还原酶和乙酰转移酶参与上述转变（图1）。利用3:1的Z/E-11-14:OH为底物，加入腺体细胞的微粒体组分（含乙酰基转移酶）和［1-C^{14}］乙酰辅酶A等物质之后，可产生9:1标记的Z/E-11-14:OAc。因此可知这种昆虫的乙酰基转移酶能更多地将乙酰基转移到顺式异构体上[19]。最近的研究[11]表明，60:40的Z/E-11-14:CoA还被用于经碳链缩短产生Z/E-9-12:CoA。这种产物再经还原和乙酰化产生另外两种信息素成分Z/E-9-12:OAc（图1）。在这个过程中碳链缩短酶有选择地转变更多的E-11-14:CoA为E-9-12:CoA，结果留下更多的Z11-14:CoA。因此在Z/E-11-14:CoA生成之后，依靠碳链缩短酶和乙酰基转移酶对底物的特异性，调节Z/E-11-14:OAc的比例。在信息素生物合成中碳链缩短酶对底物的选择性作用还见于其它昆虫，如白菜粉纹夜蛾[16]和黄地老虎[42]中。在这些昆虫中碳链缩短酶对调节特定比例的信息素成分起着关键作用。

在许多蛾类昆虫中，将脂肪酰转化为相应醇的还原酶系对调控信息素成分比例特别重要[17]。两种基因型的欧洲玉米螟 *O. nubilalis* 有各自的信息素组成：顺式型由97%～99% Z11-14:OAc及3%～1%的E11-14:OAc组成；反式则为相反比例的两种成分[43,44]。这两种成分在腺体中是由16:Acyl经碳链缩短、Δ^{11}脱饱和化、还原和乙酰化产生的[14]。然而在两种类型的玉米螟中，信息素前体脂肪酰E/Z-11-14:Acyl的比例均为70:30。研究表明，在这两种类型昆虫中乙酰基转移酶对底物E/Z-11-14:OH并没有选择性作用[18,19]。因此由同一比例的两种前体脂肪酰产生比例上截然相反的两种信息素乙酸酯的机理必然在于还原酶系统对底物的作用特异性。活体试验表明，两种基因型的玉米螟腺体中的还原酶系统对十二种双键位于7～12位包括顺和反式异构体的十四碳烯酸（以氘代Z/E-11-14:Acid为底物以与腺体中天然存在的这两种物质相区分）有着极高的底物特异性。顺式型欧洲玉米螟只能转化氘代Z/E-11-14:Acid和E12-14:Acid为相应的乙酸酯，其中对Z11-14:Acid的还原能力要远高于反式异构体。反式型的昆虫只能转化氘代Z/E-11-14:Acid和E8-14:Acid为相应的乙酸酯，其中还原氘代E-11-14:Acid的能力要远高于其顺式异构体[18]。进一步的研究表明，脂肪酸还原酶和脂肪醛还原酶对调控两种基因型昆虫中信息素的顺、反异构体比例都有作用。

5 蛾类信息素的生物合成与进化关系

由于蛾类信息素具有高度的物种特异性，人们很早便注意到同属或同种的昆虫具有结构上相似或相同信息素成分的事实。前面已经提到，有时相同的信息素成分却有不同的生物合成方式，因此在研究信息素与物种进化间关系时要涉及它的生物合成。由于涉及到信息素生物合成酶系，所以研究昆虫信息素的生物合成比研究信息素本身能得到更多有关物种进化的信息[39]。蛾类昆虫之所以产生不同成分或相同成分不同比例的信息素在于它们的信息素腺体中含有不同的脱饱和酶、碳链缩短酶、还原酶、乙酰基转移酶或氧化酶。一旦雌虫腺体的这些酶或酶系对底物特异性发生变化，就可以导致信息素成分在性质或比例上的改变，如果这时雄虫对信息素的改变能够产生适应，就会形成新的种群。最后其它条件允许则会形成新的物种。

在信息素生物合成中，有限的碳链缩短（limited chain shortening）对产生不同的信息素成分及其特定比例起着相当重要的作用。如果增加一轮碳链缩短会使信息素成分在碳数上减少两个原子，而双键位置向功能基方向前移两个碳原子。落叶松芽蛾 *Zeiraphera diniana* 有两个形态学上无法区分的种群，其中一个的信息素成分为 E11-14:OAc，另一个的为 E9-12:OAc。两个种群有不同的寄主树木。后一种群信息素的形成很可能是由于前一种群在信息素生物合成过程中产生 E-11-14:Acyl 之后，又增加了一轮碳链缩短，产生了信息素前体脂肪酰 E9-12:Acyl。同时拥有新成分的后代在具备隔离的条件下，雄虫又逐渐适应了对新的信息素的反应[11]。

脱饱和酶在调节信息素的成分和比例上也是极为重要的。Δ^{11}脱饱和酶存在于许多卷叶蛾中。Z9-16:Acyl 和 Z9-18:Acyl 这两种不饱和脂肪酰也广泛存在于昆虫的各种组织中。这两种物质是由常见的 Δ^{9} 脱饱和化酶作用于 16:Acyl 和 18:Acyl 而产生的，由它们也可产生出某些信息素成分。随后又在两种原始卷叶蛾昆虫中发现了 Δ^{10}脱饱和化酶。因此产生了一种理论，即认为在卷叶蛾科昆虫中，信息素生物合成系统在进化上应先出现 Δ^{9} 脱饱和酶，然后进化到 Δ^{10}脱饱和酶，最后到 Δ^{11}脱饱和酶[39,45]。然而其后的事实证明“更进化的”Δ^{11}脱饱和酶也存在于本科形态学上原始的种类中，因此在卷叶蛾科昆虫进化上 Δ^{11}脱饱和酶应在很早就出现了[46]。Löfstedt[47]研究了所有已鉴定的蛾类性信息素，并且发现由 Δ^{11}脱饱和酶衍生的信息素成分广泛存在于鳞翅目昆虫中。它不但存在于双孔类昆虫中，也存在于原始的单孔类象丝竹蛾科（Prodoxidae）的某些昆虫中。根据系统进化的观点，他认为 Δ^{11}脱饱和酶要么是一种鳞翅目内的祖征，要么是几种 Δ^{11}脱饱和酶独立地进化，即可能发生了会聚进化（convergent evolution）。

目前已有 8 种秆野螟属（*Ostrinia*）昆虫的信息素得以鉴定[48]。除亚洲玉米螟外，其它 7 种信息素中均含有 E/Z-11-14:OAc 或 E11-14:OH（后者仅在一种昆虫中发现）。其中 *O. zealis* 和 *O. zaguliaevi* 还含 Z9-14:OAc。Z9-14:OAc 可由 11 位脱饱和化酶作用于 16:Acyl，然后再经碳链缩短、还原和乙酰化生成。因此这 7 个种类中，信息素的生物合成都离不开 Δ^{11}脱饱和酶。而在亚洲玉米螟中信息素却是由 Δ^{14}位脱饱和化酶作用产生的。由于 Δ^{11}脱饱和酶广泛存在于鳞翅目昆虫中，也广泛地存在于螟蛾科和秆野螟属昆虫中，所以认为 Δ^{14}脱饱和酶在系统进化上是由 Δ^{11}脱饱和酶衍生而来[33,48]的。对亚洲玉米螟信息素腺体中还原酶系的底物作用特异性研究表明，这种昆虫的还原酶系统不但能够还原本种的信息素前体脂肪酰 Z/E-12-14:Acyl，而且还能还原欧洲玉米螟或其它玉米螟属昆虫中存在的信息素前体脂肪酰 Z/E-11-14:Acyl，其中对 Z11-14:Acyl 的还原能力还要高于还原其本身信息素前体 Z/E-12-14:Acyl 的能力[49]。亚洲玉米螟信息素生物合成中还原酶系统的这种特异性与顺式型欧洲玉米螟有相似之处。前面的叙述已经提及顺式型欧洲玉米螟信息素生物合成中的还原酶系统不但对 Z11-14:Acyl 的还原能力要远高于其它反式异构体，而且还能还原 E12-14:Acyl。后者是亚洲玉米螟信息素的直接前体脂肪酰之一。在特殊的亚洲玉米螟信息素生物合成系统的进化过程中，至少需要两种突变：其一是脱饱和化酶的进化；其二是还原酶系统的特异性的变化。这两种突变不太可能同时发生，但是一旦顺式型欧洲玉米螟腺体内有了可利用的 E/Z-12-14:Acyl，它的还原酶系统就可将这两种成分转化为相应的乙酸酯，即亚洲玉米螟信息素。综合亚洲玉米螟和欧洲玉米螟信息素生物合成系统中脱饱和酶和还原酶的特性，可以认为亚洲玉米螟连

同它的特殊信息素生物合成系统是由顺式型欧洲玉米螟或与其有相同还原酶系统的其它祖先进化来的[49,18]。

6 展望

虽然目前至少已阐明了20余种蛾类信息素生物合成途径，但是仅根据目前已有的知识尚无法得到蛾类信息素生物合成与系统进化间的一般规律。为此需要对不同科中一般和特殊结构信息素的生物合成进行广泛的研究[36]。在这方面值得注意的是最近三种原始的毛顶蛾科（Eriocraniidae）昆虫的信息素已被鉴定[50,51]。这些信息素是具有7至9个碳原子的二级脂肪醇或酮。这些类群的信息素在结构上与大多数进化的种类不同，但与毛翅目昆虫中已被鉴定的性信息素却很相似。因此研究这些信息素的生物合成路径，并将其与进化种类中的情况互相比较是十分有意义的[50]。

与蛾类性信息素生物合成有关的激活信息素生物合成神经肽（pheromone biosynthesis activating neuropeptide，PBAN）的研究在近十多年来也有着飞速的发展。PBAN的氨基酸序列已在4种蛾类昆虫中得以阐明。自从美洲棉铃虫 *Helicoverpa zea* 的PBAN被鉴定以来，对PBAN的结构与活性关系、生理和生化作用模式以及它的分子遗传学进行了详细的研究[15,52]。在研究蛾类昆虫性信息素生物合成的同时，研究者们对其它目昆虫尤其是双翅目和鞘翅目昆虫信息素的生物合成研究也取得了很大的进展[52]。这些方面的研究也将对蛾类信息素生物合成研究起着互相促进的作用。

在黄猩猩果蝇 *Drosophila melanogaster* 中所取得的经典遗传学和基因组知识以及现代分子生物学技术将会促使昆虫信息素生物合成研究向着纵深发展[52]。最近应用PCR技术，已在黄猩猩果蝇[53]和白菜粉纹夜蛾[54]中部分地鉴定了一种与信息素生物合成有关的脱饱和酶基因。对控制蛾类昆虫信息素生物合成各类酶基因的鉴定，无疑地将会推动信息素进化研究的发展[47]。最后象信息素本身在害虫管理中应用一样，信息素生物合成和调节的研究成果也将被应用于生产实际中[52]。这方面可包括利用昆虫组织或细胞培养物，或将目标基因转移到某种表达系统以产生高立体异构体纯度的信息素。也许最终可将分离后的基因移植到微生物中，在适当的条件下产生高纯度的信息素，然后直接用于田间。或是将目标害虫中控制信息素生物合成的基因转移到植物上，并使其产生相应的信息素来达到干扰害虫交配的目的。

参 考 文 献 （References）

[1] Arn H，Toth M，Priesner E. List of sex pheromone of Lepitoptera and related attractants. OILB－SROP，Paris，1992

[2] Inoue S，Hamamura Y. The biosynthesis of bombykol，sex pheromone of *Bombyx mori*. Proc. Jpn. Acad.，1972，48: 323～326

[3] Jones I G，Berger B S. Incorporation of [1－^{14}C] acetate into cis-7-dodecenyl acetate，a sex pheromone in the cabbage looper. Environ. Entomol.，1978，7：666～669

[4] Bjostad L B，Roelofs W L. Sex pheromone biosynthesis in *Trichoplusia ni*：Key steps involve Δ^{11} desaturation and chain shortening. Science，1983，220：1 387～1 389

[5] Bjostad L B，Wolf W A，Roelofs W L. Total lipid analysis of the sex pheromone gland of the redbanded leafroller moth，*Argyrotaenia velutinana* with reference to pheromone biosynthesis. Insect Biochem.，1981，11：73～79

[6] Bjostad L B，Roelofs W L. Biosynthesis of sex pheromone components and glycerolipid precursors from sodium [1 − ^{14}C] acetate in redbanded leafroller moth. J. Chem. Ecol.，1984，10：681～691

[7] Miller J R，Roelofs W L. Individual variation in sex pheromone component ratios in two populations of the redbanded leafroller moth，*Argyrotaenia velutinana*. Environ. Entomol.，1980，9：359～363

[8] Bjostad L B，Linn C E，Du J W *et al*. Identification of new sex pheromone components in *Trichoplusia ni* and *Argyrotaenia velutinana*，predicted from biosynthetic precursors. In：Acree T E，Soderlund D M eds. Semiochemicals：Flavors and Pheromones. American Chemical Society，Washington，D. C.，1985. 223～237

[9] Bjostad L B，Roelofs W L. Sex pheromone biosynthesis from radiolabeled fatty acids in the redbanded leafroller moth. J. Biol. Chem.，1981，256：7 936～7 940

[10] Bjostad L B，Roelofs W L. Sex pheromone biosynthesis in the redbanded leafroller moth，studied by mass-labeling with stable isotopes and analysis with mass spectrometry. J. Chem. Ecol.，1986，12：431～450

[11] Roelofs W L，Jurenka R A. Biosynthetic enzymes regulating ratios of sex pheromone components in female redbanded leafroller moths. Bioorg. Med. Chem.，1996，4：461～466

[12] Bjostad L B，Linn C E，Du J-W *et al*. Identification of new sex pheromone components in *Trichoplusia ni*，predicted from biosynthetic precursors. 1984，J . Chem. Ecol.，10：1 309～1 323

[13] Roelofs W L. Chemistry of sex attraction. Proc. Natl. Acad. Sci. USA，1995，92：44～49

[14] Wolf W A，Roelofs W L. Reinvestigation confirms action of Δ^{11} desaturation in spruce budworm moth sex pheromone biosynthesis. J. Chem. Ecol.，1987，13：1 019～1 027

[15] Jurenka R A，Roelofs W L. Biosynthesis and endocrine regulation of fatty acid derived pheromone in moths. In：Stanley－Samuelson D W，Nelson D R eds. Insect Lipids：Chemistry，Biochemistry，and Biology. University of Nebraska Press，Lincoln，Nebraska，1993. 353～388

[16] Jurenka R A，Haynes K A，Adlof R O *et al*. Sex pheromone component ratio in the cabbage looper moth altered by a mutation affecting the fatty acid chain-shortening reactions in the pheromone biosynthetic pathway. Insect Biochem. Molec. Biol.，1994，24：373～381

[17] Morse D，Meighen E A. Pheromone biosynthesis：Engymatic studies in Lepidoptera. In：Blomquist G J，Prestwich G D eds. Pheromone Biochemistry. Academic Press，Orlando，Florida. 1987. 121～158

[18] Zhu J W，Zhao C H，Lu F *et al*. Reductase specificity and the ratio regulation of *E/Z* isomers in pheromone biosynthesis of the European corn borer，*Ostrinia nubilalis*（Lepidoptera：Pyralidae）. Insect Biochem. Molec. Biol.，1996，26：171～176

[19] Jurenka R A，Roelofs W L. Characterization of the acetyltransferase involved in pheromone biosynthesis in moths：Specificity for the Z isomer in Tortricidae. Insect Biochem.，1989，19：639～644

[20] Steck W F，Underhill E W，Chisholm M D. Structure-activity relationships in sex attractants for North American Noctuid moths. J. Chem. Ecol.，1982，8：731～754

[21] Roelofs W L，Brown R L. Pheromones and evolutionary relationships of Tortricidae. Annu. Rev. Ecol. Syst.，1982，13：395～422

[22] Teal P E A，Tumlinson J H. Terminal steps in pheromone biosynthesis by *Heliothis virescens* and *H. zea*. J. Chem. Ecol.，1986，12：353～366

[23] Teal P E A，Tumlinson J H. Properties of cuticular oxidases used for sex pheromone biosynthesis by *Heliothis zea*. J. Chem. Ecol.，1988，14：2 131～2 145

[24] Ding Y，Prestwich G D. Metabolic transformation of tritium labeled pheromone by tissues of *Heliothis virescens* moths. J. Chem. Ecol.，1986，12：411～429

[25] Yamaoka R，Taniguchi Y，Hayashiya K. Bombykol biosynthesis from deuterium labeled cis-11-hexadecenoic acid. Experientia，1984，40：80～81

[26] Bjostad L B，Roelofs W L. Sex pheromone biosynthetic precursors in *Bombyx mori*. Insect Biochem.，1984，14：275～278

［27］ Loafstedt C，Bengtsson M. Sex pheromone biosynthesis of（*E*，*E*）-8，10-dodecadienol in codling moth *Cydia pomonella* involves *E*9 desaturation. J. Chem. Ecol.，1988，14：903～915

［28］ Fang N，Teal P E A，Doolittle R E *et al*. Biosynthesis of conjugated olefinic systems in the sex pheromone gland of female tobacco hornworm moths，*Manduca sexta*（L.）. Insect Biochem. Molec. Biol.，1995，25：39～48

［29］ Martinez T，Fabias G，Campas F. Sex pheromone biosynthetic pathway in *Spodoptera littoralis* and its activation by a neurohormone. J. Biol. Chem.，1990，265：1 381～1 387

［30］ Foster S P，Roelofs W L. Biosynthesis of a monoene and a conjugated diene sex pheromone component of the lightbrown apple moth by Δ^{11} desaturation. Experientia，1990，46：269～273

［31］ Zhao C H，Li Q，Adlof R O *et al*. Biosynthesis and PBAN regulation of 5，7-conjugated diene sex pheromone in the pine caterpillar moth，*Dendrolimus punctatus*（Lepidoptera：Lasiocampidae）. Proceeding of First Asia-Pacific Conference on Chemical Ecology（abstract）. Shanghai，China，Nov. 1～4，1999，54～55

［32］ Forster S P，Roelofs W L. Sex pheromone biosynthesis in the leafroller moth *Planotortrix excessana* by Δ^{10} desaturation . Arch Insect Biochem. Physiol.，1988，8：1～9

［33］ Zhao C H，Löfstedt C，Wang X. Sex pheromone biosynthesis in the Asian corn borer *Ostrinia furnacalis*（Ⅱ）：Biosynthesis of（*E*）and（*Z*）-12-tetradecenyl acetate involves Δ^{14} desaturation. Arch. Insect Biochem. Physiol.，1990，15：57～65

［34］ Jurenka R A. Biosynthetic pathway for producing the sex pheromone component（Z，E）-9，12-tetradecadienyl acetate in moths involves a Δ^{12} desaturase. Cell. Mol. Life Sci.，1997，53：501～505

［35］ Arsequell G，Fabrias G，Camps F. Sex pheromone biosynthesis in the processionary moth *Thaumetopoea pityocampa* by delta-13 desaturation. Arch. Insect Biochem. Physiol.，1990，14：47～56

［36］ Foster S P，Roelofs W L. Sex pheromone biosynthesis in the tortricid moth，*Ctenopseustis herana*（Felder & Rogenhofer）. Arch. Insect Biochem. Physiol.，1996，32：135～147

［37］ Foster S P，Roelofs W L. Sex pheromone biosynthesis in the tortricid moth，*Planotortrix excessana*（Walker）involves chain shortening of palmitoleate and oleate. Arch. Insect Biochem. Physiol.，1998，37：158～167

［38］ Foster S P，Roelofs W L. Pink bollworm sex pheromone biosynthesis from oleic acid. Insect Biochem.，1988，18：281～286

［39］ Roelofs W L，Bjostad L B. Biosynthesis of lepidopteran pheromones. Bioorg. Chem.，1984，12：279～298

［40］ Miyamoto T，Yamamoto M，Ono A *et al*. Substrate specifity of the epoxidation reaction in sex pheromone biosynthesis of the Japanese gaint looper（Lepidoptera：Geometridae）. Insect Biochem. Molec. Biol.，1999，29：63～69

［41］ Rule G S，Roelofs W L. Biosynthesis of sex pheromone components from linolenic acid in arctiid moths. Arch. Insect Biochem. Physiol.，1989，12：89～97

［42］ Wu W-Q，Zhu J-W，Millar J *et al*. A comparative study of sex pheromone biosynthesis in two strains of the turnip moths，*Agrotis segetum*，producing different ratios of sex pheromone components. Insect Biochem. Molec. Biol.，1998，28：895～900

［43］ Kochansky J，Carde R T，Liebherr J *et al*. Sex pheromone of the European corn borer，*Ostrinia nubilalis*（Lepidoptera：Pyralidae），in New York. J. Chem. Ecol.，1975，1：225～231

［44］ Klun J A，Cooperators. Insect sex pheromone：Intraspecific pheromone variability of *Ostrinia nubilalis* in North America and Europe. Environ. Entomol.，1975，4：891～894

［45］ Roelofs W L，Wolf W A. Pheromone biosynthesis in Lepidoptera. J. Chem. Ecol.，1988，14：2 019～2 031

［46］ Horak M，Whittle C P，Bellas T E *et al*. Pheromone gland components of some Australian tortricids in relation to their taxonomy. J. Chem. Ecol.，1988，14：1 163～1 175

［47］ Löfstedt C. Evolution of moth pheromone. In：Hrdy I eds. Proceedings of Conference on Insect Chemical Ecology Held in Tabor，Czechoslovakia. Academia Praha. 1991. 57～73

［48］ Ishikawa Y，Takanashi T，Huang Y. Comparative studies on the sex pheromones of *Ostrinia* spp. In Japan：the burdock borer，*Ostrinia zealis*. Chemoecology，1999，9：25～33

[49]　Zhao C-H，Lu F，Bengtsson M *et al*. Substrate specificity of acetytransferase and reductase systems used in pheromone biosynthesis by the Asian corn borer *Ostrinia furnacalis*. J. Chem. Ecol.，1995，21：1 495～1 510

[50]　Zhu J-W，Kozlov M V，Philipp P *et al*. Identification of a novel moth sex pheromone in *Eriocrania cicatricella*（Zett.）（Lepidoptera：Eriocranidae）and its phylogenetic implications. J. Chem. Ecol.，1995，21：29～43

[51]　Kozlov M V，Zhu J-W，Philipp P *et al*. Pheromone specifity in *Eriocrania semipurpurella*（Stephens）and *E*. *sangii*（Wood）（Lepidoptera：Eriocranidae）besed on chirality of semiochemicals. J. Chem. Ecol.，1996，22：431～454

[52]　Tillman J A，Seybold S J，Jurenka R A *et al*. Insect pheromones——an overview of biosynthesis and endocrine regulation. Insect Biochem. Molec. Biol.，1999，29：481～514

[53]　Wicker-Thomas C，Henriet C，Dallerac R. Partial characterization of a fatty acid desaturase gene in *Drosophila melanogaster*. Insect Biochem. Molec. Biol.，1997，27：963～972

[54]　Knipple D C，Miller S J，Rosenfield C L *et al*. Cloning and characterization of a cDNA encoding a pheromone gland-specific acyl-CoA Δ^{11} desaturase of the cabbage looper moth，*Trichoplusia ni*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA，1998，95：15 287～15 292

Research progress on biosynthesis of sex pheromones in moths

ZHAO Cheng-hua

（Institute of Zoology，the Chinese Academy of Sciences，Beijing　100080，China）

Abstract：This review describes various biosynthetic pathways of female-produced moth pheromones based on their chemical structural types. Most of moths produce a variety of unsaturated acetate，aldehyde and alcohol pheromones by a species-specific combination of Δ^{11} or other desaturations，chain shortening reactions，reductions and acetylations or oxidations from endogenous fatty acids. Δ^{11} desaturase，that plays a predominant role in introduction of a double bond in many pheromones，oxidase and acetyltransferase have been respectively characterized in several moth species，while chain shortening enzyme and reductase have not been characterized. In contrast to above biosynthetic type，other moths biosynthesize their hydrocarbon or it's monoepoxy derivative pheromones by a species-specific combination of chain elongations，reductive decarboxylations and epoxydations from exogenous fatty acids. Many moths use a specific ratio of geometric or positional isomers in their pheromones. It has been demonstrated that it is the substrate specificities of one or more key biosynthetic enzymes responsible for the production of specific ratio of pheromone components in several species. Furthermore，the similarities and differences of some key biosynthetic enzymes in different species or genetic strains are compared in order to elucidate the important role of these enzymes in moth evolution.

Key words：moth sex pheromone；biosynthesis；enzymes；specific isomeric ratio；evolution